

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-103992

(43) 公開日 平成6年(1994)4月15日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 8/02	E	8821-4K		
8/12		8821-4K		

審査請求 未請求 請求項の数3(全9頁)

(21) 出願番号 特願平4-277959

(22) 出願日 平成4年(1992)9月22日

(71) 出願人 000217228

田中貴金属工業株式会社

東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号

(71) 出願人 000218166

渡辺 政廣

山梨県甲府市和田町2421番地の8

(74) 代理人 弁理士 森 浩之

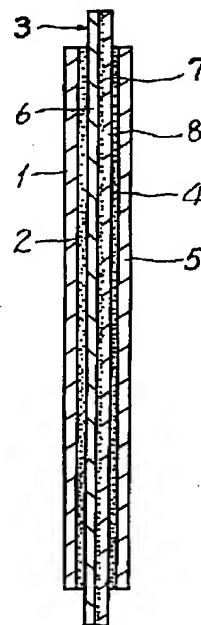
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子固体電解質型燃料電池

(57) 【要約】

【目的】 従来の燃料電池では水素ガスや酸素ガスのクロスオーバーによるセル電圧の低下が避けられず、又安価で内部抵抗の小さい炭化水素系イオン交換膜を使用することができなかった。本発明はこれらの欠点を解消した燃料電池を提供することを目的とする。

【構成】 イオン交換膜3内にカソード2及びアノード4と電気的に絶縁された触媒層7を形成する。イオン交換膜内をクロスオーバーする水素ガスと酸素ガスを触媒層により反応させて対極へ移動してセル電圧を低下させることを抑制し、更に前記触媒層によりイオン交換膜の劣化を生じさせやすいラジカルを分解する。又イオン交換膜23を単一膜とし、カソード24内に電気的に絶縁されていない触媒金属26と電気的に絶縁された触媒金属29とを担持させることもできる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 カソード用集電体-カソード-イオン交換膜-触媒層-イオン交換膜-アノード-アノード用集電体の順に積層され前記触媒層が電気的に絶縁されていることを特徴とする高分子固体電解質型燃料電池。

【請求項2】 イオン交換膜間の触媒層がカソード側に偏位している請求項1に記載の燃料電池。

【請求項3】 カソード用集電体-カソード-イオン交換膜-アノード-アノード用集電体の順に積層され、カソード及び/又はアノードが触媒担体上に触媒金属を担持した触媒粒子表面にイオン交換樹脂を被覆して成るコロニーにより構成され、各コロニー及び前記集電体が電気的に接続されたサンドイッチ構造の高分子固体電解質型燃料電池において、前記カソード及び/又はアノード中に触媒粒子を電気的に絶縁された状態で配置したことを特徴とする高分子固体電解質型燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ガスのクロスオーバーをなくしてセル電圧の低下を防ぎ更にイオン交換膜として安価で低抵抗の炭化水素系イオン交換膜の使用を可能にした高分子固体電解質型燃料電池に関する。

## 【0002】

【従来技術及び問題点】 高分子固体電解質型燃料電池はリン酸型燃料電池と比較してコンパクトで高い電流密度を取り出せることから電気自動車、宇宙船用の電源として注目されている。従来の燃料電池の電極構造は、通常カソード用集電体/カソード/高分子固体電解質(イオン交換膜)/アノード/アノード用集電体の5層サンドイッチ構造となっている。この燃料電池には水素ガス及び酸素ガスが供給されて、水素ガスはカソード極に酸素ガスはアノード極にそれぞれ相互拡散し、その結果膜厚が薄いとアノード電位及びカソード電位が本来の酸化還元電位から外れセル電圧を低下させる。従来このガスのクロスオーバーによるセル電圧の低下はイオン交換膜の膜厚を一定値(約100  $\mu\text{m}$ )以上とすることによりガスの膜内の浸透を抑制することにより防止していた。

【0003】 しかし膜厚が厚いと抵抗が大きくなり、得られる電流密度も小さくなってしまいうという欠点がある。又従来の燃料電池のイオン交換膜は化学的に安定なパーフルオロカーボン系のスルホン酸やカルボン酸タイプの膜が使用されているが、これは安価な炭化水素系イオン交換膜を使用するとカソード反応で生成するラジカルがイオン交換膜を酸化分解し劣化させることを防止するためである。化学的に安定なパーフルオロカーボン系イオン交換膜は分子量が大きいため単位官能基当たりの当量(EW)値が大きくこれによりイオン導電率が低くなり、抵抗も大きくなる。換言すると従来の燃料電池ではイオン導電率が高かつ安価な炭化水素系のイオン交換膜を使用して抵抗値を低下させることができず、かつ

炭化水素系及びパーフルオロカーボン系のいずれのイオン交換膜を使用する場合でも、抵抗を低下させるために膜厚を薄くできないという欠点があった。

## 【0004】

【発明の目的】 本発明は上記問題点に鑑み、燃料電池中のガスがイオン交換膜を通してクロスオーバーすることにより生ずるセル電圧の低下を防止しかつそのイオン交換膜として化学的安定性が低い安価でイオン導電性の高い炭化水素系イオン交換膜の使用をも可能にした高分子固体電解質型燃料電池を提供することを目的とする。

## 【0005】

【問題点を解決するための手段】 本発明は、第1にカソード用集電体-カソード-イオン交換膜-触媒層-イオン交換膜-アノード-アノード用集電体の順に積層され前記触媒層が電気的に絶縁されていることを特徴とする高分子固体電解質型燃料電池であり、第2にカソード用集電体-カソード-イオン交換膜-アノード-アノード用集電体の順に積層され、カソード及び/又はアノードが触媒担体上に触媒金属を担持した触媒粒子表面にイオン交換樹脂を被覆して成るコロニーにより構成され、各コロニー及び前記集電体が電気的に接続されたサンドイッチ構造の高分子固体電解質型燃料電池において、前記カソード及び/又はアノード中に触媒粒子を電気的に絶縁された状態で配置したことを特徴とする高分子固体電解質型燃料電池である。

【0006】 以下、本発明を更に詳細に説明する。本発明でイオン交換膜間に電気的に絶縁された触媒層を形成しあるいはカソード及び/又はアノードの電極構造中に電気的に絶縁された触媒金属を担持する理由は、第1にイオン交換膜内を逆方向に向かって移動する水素ガス及び酸素ガスを該触媒層により反応させて水に変換し、前記水素ガス及び酸素ガスが対極へ移動してセル電圧が減少することを抑制するためであり、第2に炭化水素系イオン交換膜を使用した場合にカソード側で発生しやすく前記イオン交換膜を酸化して劣化させやすいラジカルを不活性な物質に変換してイオン交換膜を保護するためである。そして従来使用されている当量値が大きくイオン導電性の小さいパーフルオロカーボン系のイオン交換膜の代わりに当量値が小さくイオン導電性の大きい炭化水素系イオン交換膜の使用を可能にすることにより、セル電圧の減少を伴うことなく内部抵抗値を減少することができる。

【0007】 従って本発明の燃料電池に使用するイオン交換膜はイオン交換基を有する任意のイオン交換膜とすることができ、耐熱性のパーフルオロカーボン系のスルホン酸又はカルボン酸タイプのイオン交換膜を使用することもできるが、経済性及び内部抵抗減少の面から非耐熱性の炭化水素系のスルホン酸又はカルボン酸タイプのイオン交換膜あるいはパーフルオロカーボン系と炭化水素系の複合膜等を使用することが好ましい。このイオン

3

交換膜間に形成する触媒層は、通常の任意の触媒粒子単独又は適宜の担体上に担持させた触媒粒子により構成することができる。この触媒層はイオン交換膜内をクロスオーバーする水素ガス及び酸素ガスと可能な限り接触して水を生成するために、ガスの浸透方向と直角にイオン交換膜内に膜状に形成することが望ましい。例えば2枚のイオン交換膜の一方に熱分解法等により所定厚さに担持させて触媒層を形成し、該触媒層を挟んで前記2枚のイオン交換膜をホットプレス等により一体化して本発明のイオン交換膜とすることができる。

【0008】又前記触媒層を有するイオン交換膜は該触媒層よりカソード側はカソード反応により発生するラジカルにより劣化する恐れがあるため、前記触媒層よりカソード側は比較的当量値の大きい耐酸化性のイオン交換膜を使用し、かつ前記触媒層よりアノード側はラジカルと接触することがないため、より当量値の小さい耐酸化性に劣るイオン交換膜を使用することができ、これにより内部抵抗の減少が達成される。そして水素の移動速度の方が酸素より速いため前記触媒層の設置位置をイオン交換膜とカソードとの界面より配置することにより、クロスオーバーを防止する効果は顕著になる。又、電流密度が小さく十分に加温されていないカソードを生成する水により積極的に加温することも可能である。アノード及びカソードの電極を構成する電極粒子はカーボン粉末に白金等の触媒金属を担持させた従来のものをそのまま使用すればよい。又この電極粒子はその全てに触媒が担持されている必要はなく触媒担持粒子と無担持粒子の混合物としてもよい。更に該電極触媒粒子上にイオン交換樹脂を被覆しイオン交換膜との親和性を向上させるとともに触媒電極中のプロトンの移動を容易にすることが必要である。

【0009】そして本発明において電極内に触媒を位置させる場合にはそのイオン交換樹脂表面付近に触媒金属を担持させる。該触媒金属を担持させた燃料電池を製造するためには通常の方法で製造されたカソード用集電体ーカソードーイオン交換膜ーアノードーアノード用集電体の積層体を、白金アンミン塩等の水溶液中に浸漬して前記電極中のイオン交換樹脂の交換基を白金の陽イオンでイオン交換した後、ヒドラジン等の還元剤で還元し前記表面上に触媒金属を担持させることができる。このように担持された触媒金属はイオン交換樹脂の電気的絶縁性のため集電体から電気的に絶縁されている。又集電体も特に限定されず多孔質の、カーボンペーパーや金属粒子の焼結シートあるいはカーボンや金属メッシュ等を好ましく使用できる。この集電体と前記電極とは締着に先立ってホットプレスや冷間プレス等により一体化しておくことが望ましい。

【0010】これらの各部材は上述の通り、カソード用集電体ーカソードーイオン交換膜ーアノードーアノード用集電体の順に積層され、ホットプレス法により、ある

4

いはその両側に位置する締着用プレートにより締着し一体化する。この締着には両締着用プレート及びイオン交換膜を貫通するボルトを使用することが望ましく、この他に弾性体等を周囲に巻き付けて固定することもできる。このように構成される本発明の燃料電池は、イオン交換膜内に存在する触媒層又は電極内の触媒金属により、前述の通りガスのクロスオーバーによるセル電圧の低下の防止、イオン交換膜の薄膜化、安価でイオン導電性の高い炭化水素系イオン交換膜の使用及びイオン交換膜の内部抵抗の減少を達成することができる。

【0011】図1は、本発明に係わる高分子固体電解質型燃料電池の一実施例を示す縦断正面図、図2は、図1の要部拡大図である。この燃料電池は、左から順に、アノード用集電体1、アノード2、イオン交換膜3、カソード4及びカソード用集電体5から構成されている。前記イオン交換膜3は、厚肉で比較的イオン導電性に優り耐酸化性に劣るアノード側イオン交換膜6、該アノード側イオン交換膜6の片側全面に形成された触媒層7及び前記アノード側イオン交換膜6とともに該触媒層7を挟むように存在する前記アノード側イオン交換膜6よりイオン導電性に劣り耐酸化性に優るカソード側イオン交換膜8とにより構成されている。前記カソード4は、カーボン粒子等の担体上に白金等の触媒金属9を担持させた1又は2以上の触媒粒子10をパーフルオロカーボン系イオン交換樹脂11で被覆して成る複数のコロニーから成り、該コロニー間には空隙12が形成されている。前記触媒粒子10はカーボン担体を介して集電体5に電気的に接続され、前記触媒層7は電気的に絶縁されている。この触媒層7はアノード2よりもカソード4に近い位置に存在し、カソード4で発生することのあるラジカルと接触してガスや炭化水素に変換してイオン交換膜3を保護し、かつ該イオン交換膜3内をクロスオーバーする水素ガスと酸素ガスとの反応を促進して水に変換しセル電圧の減少を防止する。

【0012】図3は、本発明に係わる高分子固体電解質型燃料電池の他の実施例を示す縦断正面図、図4は、図3の要部拡大図である。図示の燃料電池は、左から順に、アノード用集電体21、アノード22、イオン交換膜23、カソード24及びカソード用集電体25から構成されている。前記カソード24は、カーボン粒子等の担体上に白金等の触媒金属25を担持させた1又は2以上の触媒粒子26をパーフルオロカーボン系イオン交換樹脂27で被覆して成る複数のコロニーから成り、該コロニー間には空隙28が形成されている。又前記イオン交換樹脂27のコロニー表面付近には触媒金属29が担持されている。前記担体上に担持された前記触媒粒子26はカーボン担体を介して集電体25に電気的に接続され、前記コロニー表面に担持された触媒金属29は電気的に絶縁されている。この触媒金属29はアノード22よりもカソード24中に配置されていることが好ましく、カソード24で発生することのあるラ

ジカルと接触してガスや炭化水素に変換してイオン交換膜23を保護し、かつ該イオン交換膜23内をクロスオーバーする水素ガスと酸素ガスとの反応を促進して水に変換しセル電圧の減少を防止する。

【0013】

【実施例】次に本発明に係わる燃料電池の実施例を記載するが、本実施例は本発明を限定するものではない。

【実施例1】カーボン粉末10gに塩化白金酸水溶液（白金濃度150 g/リットル）を含浸させた後、熱分解処理を行って白金担持量が30重量%である白金カーボン触媒を調製した。該カーボン触媒を市販のイオン交換樹脂分散溶液（ナフィオン溶液）に浸漬しその後乾燥してその表面にイオン交換樹脂層を形成した。この触媒粉末を担持白金量が平均0.3 mg/cm<sup>2</sup> となるように分別し、アルコール中に再分散させた。

【0014】次にこの分散液を弱い吸引下で濾過して直径50 cmの濾紙上に前記触媒粉末をアルコールが若干残るように付着させた後、該濾紙を集電体として機能する撥水処理した直径20 cm、厚さ360 μmのカーボンペーパーとともに130℃、5 kg/cm<sup>2</sup>の圧力でホットプレスして一方面にアノード又はカソードが形成された集電体付電極を調製した。一方E W値が900のイオン交換膜である厚さ50 μmの炭化水素系アノード側イオン交換膜表面に、スパッタリングにより白金層を形成した。このアノード側イオン交換膜の触媒層に接触するように、市販のパーフルオロカーボン系イオン交換樹脂液（ナフィオン液）を塗布し、60℃で乾燥後、トータル厚60 μmの触媒層入りイオン交換膜を形成した。

【0015】前記アノード、イオン交換膜及びカソードを積層し、その両側に四隅にボルト孔を有する1対の締着用プレートを設置し、対応する各ボルト孔にボルトを挿入しかつナットで固定して燃料電池を構成した。この燃料電池を使用してそのセル電圧を下記条件で測定した。つまりアノード及びカソードへの供給ガスはそれぞれ1気圧の加湿水素及び無加湿酸素とし、開回路電圧及び1 A/cm<sup>2</sup>での電圧を80℃で測定したところ、開回路電圧が初期及び10時間経過後とも1020 mV程度であった。又電流密度1 A/cm<sup>2</sup>でのセル電圧は初期及び100時間経過後で620～640 mVであった。これらの値からセル電圧は運転開始後100時間以上安定していることが判る。

【0016】

【比較例1】触媒層を形成しなかったこと以外は実施例1と同様の方法で燃料電池を構成し、実施例1と同様の条件でそのセル電圧を下記条件で測定した。初期及び100時間経過後のセル電圧は開回路でそれぞれ820 mV及び810 mV、又電流密度1 A/cm<sup>2</sup>では615 mV及び220 mVであった。実施例1と比較例1のセル電圧を比較することにより、比較例1では水素ガス及び酸素ガスのクロスオーバー及び膜の劣化に起因すると思われるセル

電圧の減少が顕著に生じていることが判る。

【0017】

【実施例2】比較例1と同じように構成したカソード用集電体-カソード-イオン交換膜-アノード-アノード用集電体の積層体を白金アンミン塩水溶液（白金濃度：0.3 g/リットル）に浸漬した後、ヒドラジンで還元してカソード中に集電体に電気的に接続された触媒金属である白金と集電体に電気的に接続されていない触媒金属である白金を担持させた。この燃料電池を使用して実施例1と同一条件でセル電圧を測定したところ、開回路電圧が初期及び10時間経過後とも1013 mV程度であった。又電流密度1 A/cm<sup>2</sup>でのセル電圧は初期及び100時間経過後で610～655 mVであった。これらの値からセル電圧は運転開始後100時間以上安定していることが判る。

【0018】

【発明の効果】本発明は、カソード用集電体-カソード-イオン交換膜-触媒層-イオン交換膜-アノード-アノード用集電体の順に積層され前記触媒層が電気的に絶縁されていることを特徴とする高分子固体電解質型燃料電池（請求項1）である。このように構成した燃料電池は、イオン交換膜内を逆方向に向かって移動する水素ガス及び酸素ガスを該触媒層により反応させて水に変換し、前記水素ガス及び酸素ガスが対極へ移動してセル電圧の減少を抑制し、効率的な運転を可能にする。更に前記触媒層により耐酸化性に劣る炭化水素系イオン交換膜の劣化を生じさせやすいラジカルを消滅させることができるため、安価で内部抵抗の小さい炭化水素系イオン交換膜の使用を可能にする。

【0019】そして前記触媒層をイオン交換膜内のカソード側に近く位置させると（請求項2）、該触媒層とカソード間の薄肉のイオン交換膜のみを耐酸化性のあるイオン交換膜とし、該触媒層とアノード間の厚肉のイオン交換膜のみを耐酸化性に劣るがイオン導電性に優るイオン交換膜とすることにより、イオン交換膜全体の耐酸化性を十分に高く維持したまま内部抵抗の小さいイオン交換膜を有する燃料電池を提供することができる。又本発明ではイオン交換膜間に触媒層を形成するのではなく、カソード及び/又はアノード内のイオン交換膜表面付近に空隙に露出するように集電体から絶縁された状態で触媒金属を担持させることができる（請求項3）。このように構成された本発明の燃料電池でもイオン交換膜間に触媒層が形成された燃料電池の場合と同様の効果を達成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わる高分子固体電解質型燃料電池の一実施例を示す縦断正面図。

【図2】図1の要部の拡大図。

【図3】本発明に係わる高分子固体電解質型燃料電池の他の実施例を示す縦断正面図。

7

【図4】図3の要部の拡大図。

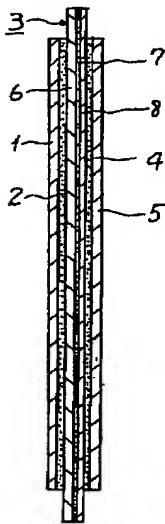
【符号の説明】

1・・・アノード用集電体 2・・・アノード 3・・・イオン交換膜 4・・・カソード 5・・・カソード用集電体 6・・・アノード側イオン交換膜 7・・・触媒層 8・・・カソード側イオン交換膜 9

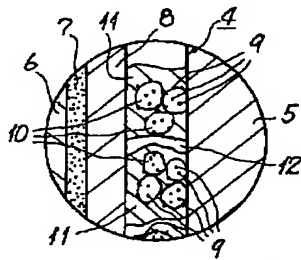
8

・・・触媒金属 10・・・触媒粒子 11・・・イオン交換樹脂 12・・・空隙 21・・・アノード用集電体 22・・・アノード 23・・・イオン交換膜 24・・・カソード 25・・・カソード用集電体 26・・・触媒粒子 27・・・イオン交換樹脂 28・・・空隙 29・・・触媒金属

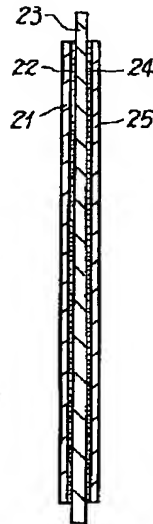
【図1】



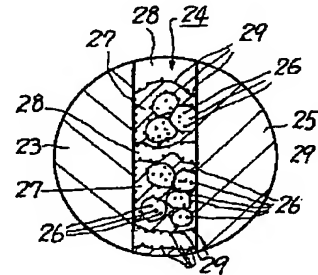
【図2】



【図3】



【図4】



【手続補正書】

【提出日】平成5年8月2日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】高分子固体電解質型燃料電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カソード用集電体-カソード-触媒層を有するイオン交換膜-アノード-アノード用集電体の順に積層され、前記触媒層が電子導電的に絶縁されているがイオン導電的には導通されていることを特徴とする高分子固体電解質型燃料電池。

【請求項2】 イオン交換膜内の触媒層がカソード側に偏在している請求項1に記載の燃料電池。

【請求項3】 カソード用集電体-カソード-イオン交換膜-アノード-アノード用集電体の順に積層され、カソード及び/又はアノードが触媒担体上に触媒金属を担持した触媒粒子表面にイオン交換樹脂を被覆して成るコロニーにより構成され、各コロニー及び前記集電体が電

子導電的に接続されたサンドイッチ構造の高分子固体電解質型燃料電池において、前記カソード及び/又はアノード中に触媒粒子を電子導電的に絶縁されているがイオン導電的には導通された状態で配置したことを特徴とする高分子固体電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、反応物であるガス又は液体のクロスオーバーをなくしてセル電圧の低下を防ぎ更にイオン交換膜として安価で低抵抗の炭化水素系イオン交換膜の使用を可能にした高分子固体電解質型燃料電池に関する。

【0002】

【従来技術及び問題点】高分子固体電解質型燃料電池はリン酸型燃料電池と比較してコンパクトで高い電流密度を取り出せることから電気自動車、宇宙船用の電源として注目されている。従来の燃料電池の電極構造は、通常カソード用集電体/カソード/高分子固体電解質（イオン交換膜）/アノード/アノード用集電体の5層サンドイッチ構造となっている。この燃料電池には水素ガス及び酸素ガスが供給されて、水素ガスはカソード極に酸素

ガスはアノード極にそれぞれ相互拡散し、その結果膜厚が薄いとアノード電位及びカソード電位が本来の酸化還元電位から外れセル電圧を低下させる。従来このガスのクロスオーバーによるセル電圧の低下はイオン交換膜の膜厚を一定値(約100  $\mu\text{m}$ )以上とすることによりガスの膜内の浸透を抑制することにより防止していた。

【0003】しかし膜厚が厚いと抵抗が大きくなり、得られる電流密度も小さくなってしまいうという欠点がある。又従来の燃料電池のイオン交換膜は化学的に安定なパーフルオロカーボン系のスルホン酸やカルボン酸タイプの膜が使用されているが、これは安価な炭化水素系イオン交換膜を使用するとカソード反応で生成するラジカルがイオン交換膜を酸化分解し劣化させることを防止するためである。化学的に安定なパーフルオロカーボン系イオン交換膜は分子量が大きいため単位官能基当たりの当量値(EW)が大きくこれによりイオン導電率が低くなり、抵抗も大きくなる。換言すると従来の燃料電池ではイオン導電率が高かつ安価な炭化水素系のイオン交換膜を使用して抵抗値を低下させることができず、かつ炭化水素系及びパーフルオロカーボン系のいずれのイオン交換膜を使用する場合でも、抵抗を低下させるために膜厚を薄くできないという欠点があった。

【0004】

【発明の目的】本発明は上記問題点を鑑み、燃料電池中のガスがイオン交換膜を通してクロスオーバーすることにより生ずるセル電圧の低下を防止しかつそのイオン交換膜として化学的安定性が低い安価でイオン導電性の高い炭化水素系イオン交換膜の使用をも可能にした高分子固体電解質型燃料電池を提供することを目的とする。

【0005】

【問題点を解決するための手段】本発明は、第1にカソード用集電体-カソード-触媒層を有するイオン交換膜-アノード-アノード用集電体の順に積層され、前記触媒層が電子導電的に絶縁されているがイオン導電的には導通されていることを特徴とする高分子固体電解質型燃料電池であり、第2にカソード用集電体-カソード-イオン交換膜-アノード-アノード用集電体の順に積層され、カソード及び/又はアノードが触媒担体上に触媒金属を担持した触媒粒子表面にイオン交換樹脂を被覆して成るコロニーにより構成され、各コロニー及び前記集電体が電子導電的に接続されたサンドイッチ構造の高分子固体電解質型燃料電池において、前記カソード及び/又はアノード中に触媒粒子を電子導電的に絶縁されているがイオン導電的には導通された状態で配置したことを特徴とする高分子固体電解質型燃料電池である。

【0006】以下、本発明を更に詳細に説明する。本発明でイオン交換膜内に電子導電的に絶縁されているがイオン導電的には導通された触媒層を形成しあるいはカソード及び/又はアノードの電極構造中に電子導電的に絶縁された触媒金属を担持する理由は、第1にイオン交換

膜内を対極方向に向かって移動する水素ガス及び酸素ガスを該触媒層により反応させて水に変換し、前記水素ガス及び酸素ガスが対極へ移動してセル電圧が減少することを抑制するためであり、第2に炭化水素系イオン交換膜を使用した場合にカソード側で発生しやすく前記イオン交換膜を酸化して劣化させやすいラジカルを不活性な物質に変換してイオン交換膜を保護するためである。そして従来使用されている当量値が大きくイオン導電性の小さいパーフルオロカーボン系のイオン交換膜の代わりに当量値が小さくイオン導電性の大きい炭化水素系イオン交換膜の使用を可能にすることにより、セル電圧の減少を伴うことなく内部抵抗値を減少することができる。

【0007】一般に耐熱性のパーフルオロカーボン系のスルホン酸又はカルボン酸タイプのイオン交換膜を燃料電池用に使用してきたが経済性及び内部抵抗減少の面から非耐熱性の炭化水素系のスルホン酸又はカルボン酸タイプのイオン交換膜あるいはパーフルオロカーボン系と炭化水素系の複合膜等を使用することが好ましく、本発明の燃料電池に使用するイオン交換膜はイオン交換基を有する任意のイオン交換膜とすることを可能とする。このイオン交換膜中に形成する触媒層は、燃料(水素ガス、メタノール等)と酸化剤(酸素、過酸化水素等)との反応を促進する触媒粒子により構成することができる。この触媒層はイオン交換膜内をクロスオーバーする水素ガス及び酸素ガス等と可能な限り接触して水を生成するために、ガスの浸透方向と直角にイオン交換膜内に膜状に形成することが望ましい。例えば2枚のイオン交換膜の一方に熱分解法等により所定厚さに担持させて触媒層を形成し、該触媒層を挟んで前記2枚のイオン交換膜をホットプレス等により一体化して本発明のイオン交換膜とすることができる。

【0008】又前記触媒層を有するイオン交換膜は該触媒層よりカソード側はカソード反応により発生するラジカルにより劣化する恐れがあるため、前記触媒層よりカソード側は比較的当量値の大きい耐酸化性のイオン交換膜を使用し、かつ前記触媒層よりアノード側はラジカルと接触することがないため、より当量値の小さい耐酸化性に劣るイオン交換膜を使用することができ、これにより内部抵抗の減少が達成される。又十分に加湿されていないアノード及びカソードを生成する水により積極的に加湿することも可能である。アノード及びカソードの電極を構成する電極粒子はカーボン粉末に白金等の触媒金属を担持させた従来のものをそのまま使用すればよい。又この電極粒子はその全てに触媒が担持されている必要はなく触媒担持粒子と無担持粒子の混合物としてもよい。更に該電極触媒粒子上にイオン交換樹脂を被覆しイオン交換膜との親和性を向上させるとともに触媒電極中のプロトンの移動を容易にすることが必要である。

【0009】そして本発明において電極内に触媒を位置させる場合にはそのイオン交換樹脂表面付近に触媒金属



を担持させる。該触媒金属を担持させた燃料電池を製造するためには通常の方法で製造されたカソード用集電体-カソード-イオン交換膜-アノード-アノード用集電体の積層体を、白金アンミン塩等の水溶液中に浸漬して前記電極中のイオン交換樹脂の交換基を白金の陽イオンでイオン交換した後、ヒドラジン等の還元剤で還元し前記表面付近に触媒金属を担持させることができる。このように担持された触媒金属はイオン交換樹脂の介在のため集電体から電子導電的に絶縁されている。又集電体も特に限定されず多孔質の、カーボンペーパーや金属粒子の焼結シートあるいはカーボンや金属メッシュ等を好ましく使用できる。この集電体と前記電極とは締着に先立ってホットプレスや冷間プレス等により一体化しておくことが望ましい。

【0010】これらの各部材は上述の通り、カソード用集電体-カソード-イオン交換膜-アノード-アノード用集電体の順に積層され、ホットプレス法により、あるいはその両側に位置する締着用プレートにより締着し一体化する。この締着には両締着用プレート及びイオン交換膜を貫通するボルトを使用することが望ましく、その他に弾性体等を周囲に巻き付けて固定することもできる。このように構成される本発明の燃料電池は、イオン交換膜内に存在する触媒層又は電極内の触媒金属により、前述の通りガスのクロスオーバーによるセル電圧の低下の防止、イオン交換膜の薄膜化、安価でイオン導電性の高い炭化水素系イオン交換膜の使用及びイオン交換膜の内部抵抗の減少を達成することができる。

【0011】図1は、本発明に係わる高分子固体電解質型燃料電池の一実施例を示す縦断正面図、図2は、図1の要部拡大図である。この燃料電池は、左から順に、アノード用集電体1、アノード2、イオン交換膜3、カソード4及びカソード用集電体5から構成されている。前記イオン交換膜3は、厚肉で比較的イオン導電性に優り耐酸化性に劣るアノード側イオン交換膜6、該アノード側イオン交換膜6内の前記集電体5との反対面の表面全体にイオン交換樹脂と混在する形で形成された触媒層7及び該触媒層7に接触し前記アノード側イオン交換膜6よりイオン導電性に劣り耐酸化性に優るカソード側イオン交換膜8とにより構成されている。前記カソード4は、カーボン粒子等の担体上に白金等の触媒金属9を担持させた触媒粒子10をパーフルオロカーボン系イオン交換樹脂11で被覆して成る複数のコロニーから成り、該コロニー間には空隙12が形成されている。前記触媒粒子10はカーボン担体を介して集電体5に電子導電的に接続され、前記触媒層7は電子導電的に絶縁されている。この触媒層7はアノード2よりもカソード4に近い位置に存在し、カソード4で発生することのあるラジカルと水素ガスと接触、反応させて水に変換してイオン交換膜3を保護し、かつ該イオン交換膜3内をクロスオーバーする水素ガスと酸素ガスとの反応を促進して水に変換しセル

電圧の減少を防止する。

【0012】図3は、本発明に係わる高分子固体電解質型燃料電池の他の実施例を示す縦断正面図、図4は、図3の要部拡大図である。図示の燃料電池は、左から順に、アノード用集電体21、アノード22、イオン交換膜23、カソード24及びカソード用集電体25から構成されている。前記カソード24は、カーボン粒子等の担体上に白金等の触媒金属25を担持させた触媒粒子26をパーフルオロカーボン系イオン交換樹脂27で被覆して成る複数のコロニーから成り、該コロニー間には空隙28が形成されている。又前記イオン交換樹脂27のコロニー表面付近には触媒金属29が担持されている。前記担体上に担持された前記触媒粒子26はカーボン担体を介して集電体25に電子導電的に接続され、前記コロニー表面に担持された触媒金属29は電子導電的に絶縁されている。この触媒金属29はアノード22よりもカソード24中に配置されていることが好ましく、カソード24で発生することのあるラジカルとアノードから拡散して来た水素ガスとを接触反応させて水に変換してイオン交換膜23を保護し、かつ該イオン交換膜23内をクロスオーバーする水素ガスと酸素ガスとの反応を促進して水に変換しセル電圧の減少を防止する。

【0013】

【実施例】次に本発明に係わる燃料電池の実施例を記載するが、本実施例は本発明を限定するものではない。

【実施例1】カーボン粉末10gに塩化白金酸水溶液（白金濃度150g/リットル）を含浸させた後、熱分解処理を行って白金担持量が30重量%である白金カーボン触媒を調製した。該カーボン触媒を市販のイオン交換樹脂分散溶液（ナフィオン溶液）に浸漬しその後乾燥してその表面にイオン交換樹脂層を形成した。この触媒粉末を担持白金量が平均 $0.3 \text{ mg/cm}^2$ となるように分別し、アルコール中に再分散させた。

【0014】次にこの分散液を弱い吸引下で濾過して直径50cmの濾紙上に前記触媒粉末をアルコールが若干残るように付着させた後、該濾紙を集電体として機能する撥水処理した直径20cm、厚さ360 $\mu\text{m}$ のカーボンペーパーとともに130 $^{\circ}\text{C}$ 、5 $\text{kg/cm}^2$ の圧力でホットプレスして一方面にアノード又はカソードが形成された集電体付電極を調製した。一方EW値が900のイオン交換膜である厚さ50 $\mu\text{m}$ の炭化水素系アノード側イオン交換膜表面に、スパッタリングにより白金層を形成した。このアノード側イオン交換膜の触媒層に接触するように、市販のパーフルオロカーボン系イオン交換樹脂液（ナフィオン液）を塗布し、60 $^{\circ}\text{C}$ で乾燥後、トータル厚60 $\mu\text{m}$ の触媒層入りイオン交換膜を形成した。

【0015】前記アノード、イオン交換膜及びカソードを積層し、その両側に四隅にボルト孔を有する1対の締着用プレートを設置し、対応する各ボルト孔にボルトを挿入しかつナットで固定して燃料電池を構成した。この

燃料電池を使用してそのセル電圧を下記条件で測定した。つまりアノード及びカソードへの供給ガスはそれぞれ1気圧の加湿水素及び無加湿酸素とし、開回路電圧及び1 A/cm<sup>2</sup>での電圧を80℃で測定したところ、開回路電圧が初期及び10時間経過後とも1020mV程度であった。又電流密度1 A/cm<sup>2</sup>でのセル電圧は初期及び100時間経過後で620～640 mVであった。これらの値からセル電圧は運転開始後100時間以上安定していることが判る。

#### 【0016】

【比較例1】触媒層を形成しなかったこと以外は実施例1と同様の方法で燃料電池を構成し、実施例1と同様の条件でそのセル電圧を下記条件で測定した。初期及び100時間経過後のセル電圧は開回路でそれぞれ820 mV及び810 mV、又電流密度1 A/cm<sup>2</sup>では615 mV及び220 mVであった。実施例1と比較例1のセル電圧を比較することにより、比較例1では水素ガス及び酸素ガスのクロスオーバー及び膜の劣化に起因すると思われるセル電圧の減少が顕著に生じていることが判る。

#### 【0017】

【実施例2】比較例1と同じように構成したカソード用集電体-カソード-イオン交換膜-アノード-アノード用集電体の積層体を白金アンミン塩水溶液（白金濃度：0.3g/リットル）に浸漬した後、ヒドラジンで還元してカソード中に集電体に電子導電的に接続された触媒金属である白金と集電体に電子導電的に接続されていない触媒金属である白金を担持させた。この燃料電池を使用して実施例1と同一条件でセル電圧を測定したところ、開回路電圧が初期及び10時間経過後とも1013mV程度であった。又電流密度1 A/cm<sup>2</sup>でのセル電圧は初期及び100時間経過後で610～655 mVであった。これらの値からセル電圧は運転開始後100時間以上安定していることが判る。

#### 【0018】

【発明の効果】本発明は、カソード用集電体-カソード-触媒層を有するイオン交換膜-アノード-アノード用集電体の順に積層され、前記触媒層が電子導電的に絶縁されているがイオン導電的には導通されていることを特徴とする高分子固体電解質型燃料電池（請求項1）である。このように構成した燃料電池は、イオン交換膜内を逆方向に向かって移動する水素ガス及び酸素ガスを該触媒層により反応させて水に変換し、前記水素ガス及び酸素ガスが対極へ移動してセル電圧の減少を抑制し、効率

的な運転を可能にする。更に前記触媒層により耐酸化性に劣る炭化水素系イオン交換膜の劣化を生じさせやすいラジカルを消滅させることができるため、安価で内部抵抗の小さい炭化水素系イオン交換膜の使用を可能にする。

【0019】そして前記触媒層をイオン交換膜内のカソード側に近く位置させると（請求項2）、該触媒層とカソード間の薄肉のイオン交換膜のみを耐酸化性のあるイオン交換膜とし、該触媒層とアノード間の厚肉のイオン交換膜のみを耐酸化性に劣るがイオン導電性に優るイオン交換膜とすることにより、イオン交換膜全体の耐酸化性を十分に高く維持したまま内部抵抗の小さいイオン交換膜を有する燃料電池を提供することができる。又本発明ではイオン交換膜内に触媒層を形成するのではなく、カソード及び/又はアノード内のイオン交換膜表面付近の空隙に露出するように集電体から電子導電的に絶縁された状態で触媒金属を担持させることができる（請求項3）。このように構成された本発明の燃料電池でもイオン交換膜間に触媒層が形成された燃料電池の場合と同様の効果を達成することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わる高分子固体電解質型燃料電池の一実施例を示す縦断正面図。

【図2】図1の要部の拡大図。

【図3】本発明に係わる高分子固体電解質型燃料電池の他の実施例を示す縦断正面図。

【図4】図3の要部の拡大図。

#### 【符号の説明】

1・・・アノード用集電体 2・・・アノード 3・・・イオン交換膜 4・・・カソード 5・・・カソード用集電体 6・・・アノード側イオン交換膜 7・・・触媒層 8・・・カソード側イオン交換膜 9・・・触媒金属 10・・・触媒粒子 11・・・イオン交換樹脂 12・・・空隙 21・・・アノード用集電体 22・・・アノード 23・・・イオン交換膜 24・・・カソード 25・・・カソード用集電体 26・・・触媒粒子 27・・・イオン交換樹脂 28・・・空隙 29・・・触媒金属

#### 【手続補正2】

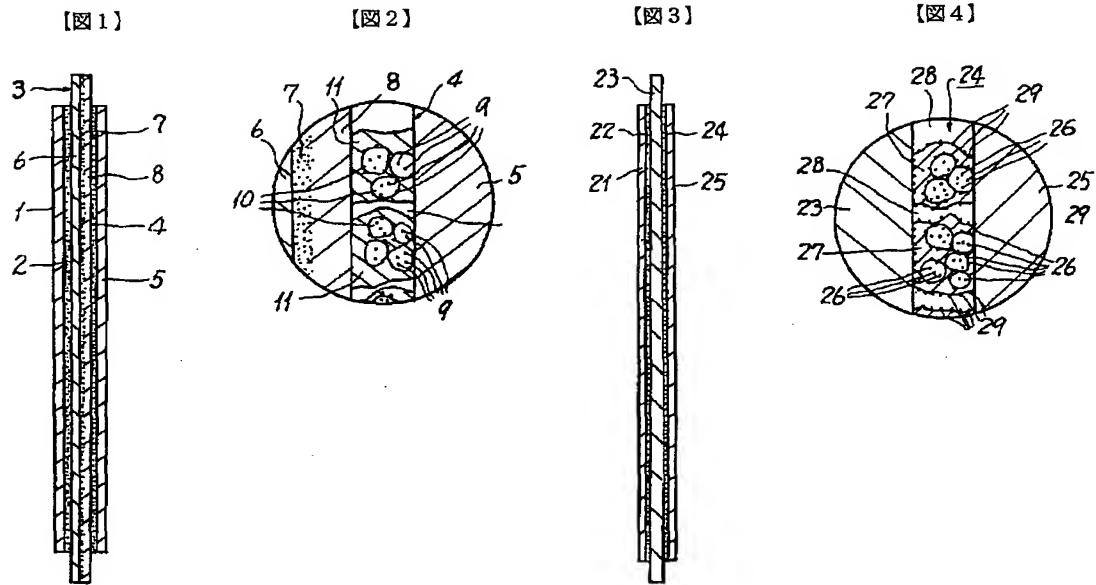
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】全図

【補正方法】変更

【補正内容】





フロントページの続き

(71)出願人 391016716  
 ストンハルト・アソシエーツ・インコーポ  
 レーテッド  
 STONEHART ASSOCIATE  
 S INCORPORATED  
 アメリカ合衆国 06443 コネチカット州、  
 マジソン、コテッジ・ロード17、ビー・オ  
 ー・ボックス1220

(72)発明者 渡辺 政廣  
 山梨県甲府市和田町2412番地の8